

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/042259 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 114/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11415
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 1 日 (01.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-346342
2001 年 11 月 12 日 (12.11.2001) JP
特願 2002-242510 2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 乙井 健治

(OTOI, Kenji) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 塚本 充郎 (TSUKAMOTO, Mitsuo) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 中谷 英樹 (NAKAYA, Hideki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 平賀 義之 (HIRAGA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 野田 知久 (NODA, Tomohisa) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

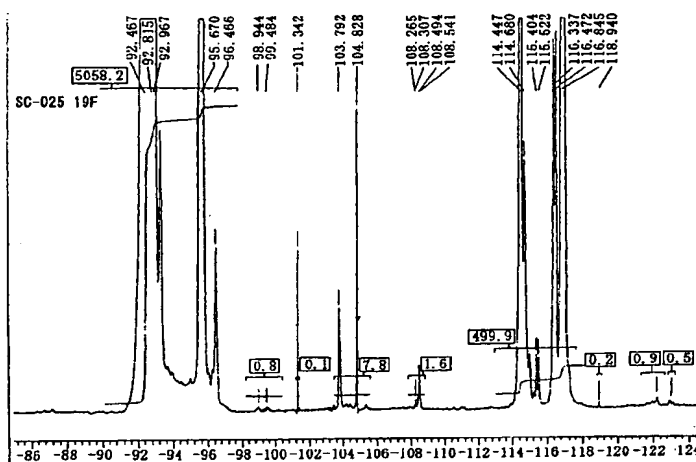
(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: POLYVINYLIDENE FLUORIDE

(54) 発明の名称: ポリビニリデンフルオライド



(57) Abstract: The invention provides a polyvinylidene fluoride improved in productivity and flow properties without impairing the characteristics inherent in the resin, e.g., heat resistance, weather resistance and chemical resistance, specifically, a polyvinylidene fluoride obtained by polymerization of vinylidene fluoride, whose polymer chain is composed of vinylidene fluoride monomer units and which is characterized by satisfying the relationships (a) and (b): $0 \leq Y \leq 380 - 4.125X$ ($80 \leq X \leq 92$) (a) $0 \leq Y \leq 0.5$ ($92 < X \leq 100$) (b) wherein X is the number of normal bonds per 100 vinylidene fluoride monomer units; and Y is the number of branching points per 10000 vinylidene fluoride monomer units.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
国際調査報告書

(57) 要約:

本発明は、耐熱性、耐候性、耐薬品性といった本来の樹脂特性を損なうことなく、生産性と流動特性に優れたポリビニリデンフルオライドを提供する。

ビニリデンフルオライドの重合により得られるポリビニリデンフルオライドであって、上記ポリビニリデンフルオライドは、ポリマー鎖がビニリデンフルオライドモノマー単位からなるものであり、上記ビニリデンフルオライドモノマー単位100個あたりの正常結合数X個と、上記ビニリデンフルオライドモノマー単位10000個あたりの分岐数Y個とが、下記式(a)又は下記式(b)を満たすものであることを特徴とするポリビニリデンフルオライドである。

$$0 \leq Y \leq 380 - 4.125X \quad (80 \leq X \leq 92) \quad (a)$$

$$0 \leq Y \leq 0.5 \quad (92 < X \leq 100) \quad (b)$$

明細書

ポリビニリデンフルオライド

技術分野

- 5 本発明は、ポリビニリデンフルオライドに関する。

背景技術

ポリビニリデンフルオライドは、耐熱性、耐候性、耐薬品性に優れた樹脂であり、従来、外壁用塗料や各種ライニング用途に広く用いられ、近年では、リチウム二次電池用バインダーにも用いられている。これらの用途に応じ、熱物性や溶融特性を制御するために、ポリビニリデンフルオライド中の分子構造を規制することが重要であることが知られている。規制すべき分子構造は、大きく分類して異常結合量と分岐量である。

ポリビニリデンフルオライドは、ポリマー中の繰り返し単位が非対称であるため、いわゆる頭尾結合、頭頭結合又は尾尾結合の構造異性体単位が存在している。頭尾結合は、一般に正常結合と呼ばれ、市販のポリビニリデンフルオライド樹脂では90%～95%程度存在している結合様式である。一方、頭頭結合と尾尾結合は、異常結合と呼ばれ、市販のポリビニリデンフルオライド樹脂中の存在量は5%～10%である。これらの構造異性体の存在比は重合温度に強く依存していることが知られており（里川孝臣編、「ふっ素樹脂ハンドブック」、364～365頁、日刊工業新聞社発行（1990年11月30日））、重合温度が高いほど異常結合が増え、その存在比がポリマーの熱物性や溶融特性に影響すること

も知られている。

ポリビニリデンフルオライドは、さらに、ポリマー中に活性な水素を有しているため、ラジカル種による水素引き抜き反応を受けやすい。この反応が重合中に生じた場合は、その引き抜かれた水素が結合していた炭素原子を開始点として重合反応が進行し、結果的に分岐構造をもったポリマー鎖となる。この分岐構造は重合温度が高くなるほど増える傾向があることが知られている。

ポリビニリデンフルオライドは、異常結合数と分岐数を少なくすることにより、

規則性が高い樹脂が得られる。規則正しい結合に富んだポリビニリデンフルオライドは、融点が高く、耐熱性に優れる。特に分岐数が少ない物については、熔融粘度が低い成形用途に適した良流動特性を達成することができる。しかし、これまでに、ポリマー中に分岐構造を実質的に有しないポリビニリデンフルオライド

5 に関する知見は得られていなかった。

従来のポリビニリデンフルオライドの製造方法は、懸濁重合や乳化重合等、水を媒体に使用しており、得られるポリマーは、正常結合比が95%程度、分岐数がビニリデンフルオライドモノマー単位10000個あたり0.7個程度であり、十分な流動特性を得ることができなかった。

10

発明の要約

本発明は、上記現状に鑑み、耐熱性、耐候性、耐薬品性といった本来の樹脂特性を損なうことなく、生産性と流動特性に優れたポリビニリデンフルオライドを提供するものである。

15 本発明は、ビニリデンフルオライドの重合により得られるポリビニリデンフルオライドであって、上記ポリビニリデンフルオライドは、ポリマー鎖がビニリデンフルオライドモノマー単位からなるものであり、上記ビニリデンフルオライドモノマー単位100個あたりの正常結合数X個と、上記ビニリデンフルオライドモノマー単位10000個あたりの分岐数Y個とが、下記式(a)又は下記式(b)を満たすものであることを特徴とするポリビニリデンフルオライドに関する。

20

$$0 \leq Y \leq 380 - 4.125X \quad (80 \leq X \leq 92) \quad (a)$$

$$0 \leq Y \leq 0.5 \quad (92 < X \leq 100) \quad (b)$$

本発明は、ビニリデンフルオライドを重合して得られるポリビニリデンフルオライドであって、上記ポリビニリデンフルオライドは、ポリマー鎖がビニリデンフルオライドモノマー単位からなるものであり、上記ビニリデンフルオライドモノマー単位10000個あたりの分岐数が0.5個以下であることを特徴とする

25 ポリビニリデンフルオライドである。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 により得られたポリビニリデンフルオライドの ^{19}F -NMR チャートである。

図 2 は、比較例 1 により得られたポリビニリデンフルオライドの ^{19}F -NMR チャートである。

- 5 図 3 は、比較例 2 により得られたポリビニリデンフルオライドの ^{19}F -NMR チャートである。

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳細に説明する。

- 10 本発明のポリビニリデンフルオライドは、ビニリデンフルオライド $[\text{VdF}]$ の重合により得られるものであり、上記ポリビニリデンフルオライドは、ポリマー鎖がビニリデンフルオライドモノマー単位からなるものである。

- 本明細書において、上記「ビニリデンフルオライドモノマー単位」とは、ポリビニリデンフルオライドの分子構造の一部分であって、モノマーとして用いたビニリデンフルオライドに由来する部位を意味する。上記ビニリデンフルオライドモノマー単位は、分岐していない場合、 $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ 、又は、 $-(\text{CF}_2-\text{CH}_2)-$ で表される。本明細書において、「正常結合」とは、上記ビニリデンフルオライドモノマー単位における $-\text{CH}_2-$ を頭、 $-\text{CF}_2-$ を尾としたときに、隣接する上記ビニリデンフルオライドモノマー単位間が尾頭の順序にな
- 15 っている結合を意味する。
- 20

本明細書において、「分岐」とは、ポリビニリデンフルオライドのポリマー鎖中において炭素鎖が枝分かれしている箇所を意味する。

上記ビニリデンフルオライドモノマー単位は、分岐している場合、上記 $-\text{CH}_2-$ のプロトンが置換されている。

- 25 本発明の第 1 のポリビニリデンフルオライドは、上記ビニリデンフルオライドモノマー単位 100 個あたりの正常結合数 X 個と、上記ビニリデンフルオライドモノマー単位 10000 個あたりの分岐数 Y 個とが、下記式 (a) 又は下記式 (b) を満たすものである。

$$0 \leq Y \leq 380 - 4.125X \quad (80 \leq X \leq 92) \quad (\text{a})$$

$$0 \leq Y \leq 0.5 \quad (92 < X \leq 100) \quad (b)$$

本発明の第1のポリビニリデンフルオライドは、上記式(a)又は上記式(b)を満たすものであることから、同じ正常結合数Xであっても分岐数Yを従来に比べて少なくすることができるので、耐熱性を維持しながら、熔融粘度が低く流動性に優れている。本発明の第1のポリビニリデンフルオライドは、また、同じ分岐数Yであっても正常結合数Xを従来に比べて少なくすることができるので、ポリビニリデンフルオライドを従来のものより高温で重合することが可能となり、その結果、反応速度を増大させ、生産性を高めることができる。従って、本発明の第1のポリビニリデンフルオライドは、耐熱性、流動性及び生産性の各性能の

10 バランスに優れたものである。

上記ビニリデンフルオライドモノマー単位100個あたりの正常結合数X個と、上記ビニリデンフルオライドモノマー単位10000個あたりの分岐数Y個とは、下記式(a1)又は下記式(b)を満たすものであることが好ましい。

$$0 \leq Y \leq 334 - 3.625X \quad (80 \leq X \leq 92) \quad (a1)$$

$$15 \quad 0 \leq Y \leq 0.5 \quad (92 < X \leq 100) \quad (b)$$

上記正常結合数Xと上記分岐数Yは、また、下記式(a2)又は下記式(b)を満たすものであることがより好ましい。

$$0 \leq Y \leq 311 - 3.375X \quad (80 \leq X \leq 92) \quad (a2)$$

$$0 \leq Y \leq 0.5 \quad (92 < X \leq 100) \quad (b)$$

20 本発明の第2のポリビニリデンフルオライドは、その分岐数が10000ビニリデンフルオライドモノマー単位あたり0.5個以下である。ポリマー中の分岐数が10000ビニリデンフルオライドモノマー単位あたり0.5個を超えると、流動特性が低下する。好ましくは、0.4個以下、より好ましくは0.3個以下である。本発明の第2のポリビニリデンフルオライドは、上記式(a)又は上記式(b)をみたすものであってもよいし、上記式(a)と上記式(b)の何れも

25 満たさないものであってもよいが、上記式(a)又は上記式(b)を満たすものが好ましい。

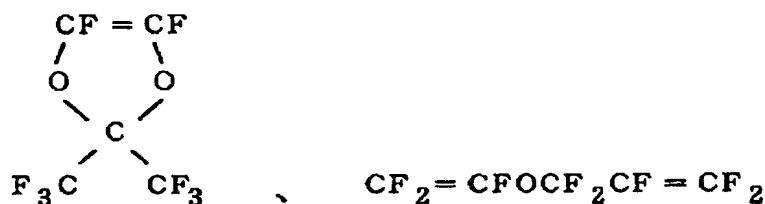
以下、本発明の第1のポリビニリデンフルオライドと第2のポリビニリデンフルオライドに共通して、「本発明のポリビニリデンフルオライド」について説明

する。

本発明のポリビニリデンフルオライドは、V d Fのホモポリマーであつてもよいし、V d Fのホモポリマーの特性を損なわない範囲で、V d Fと、その他のフルオロオレフィンモノマー及び／又は非フルオロオレフィンモノマーとを共重合
5 させてなるものであつてもよい。

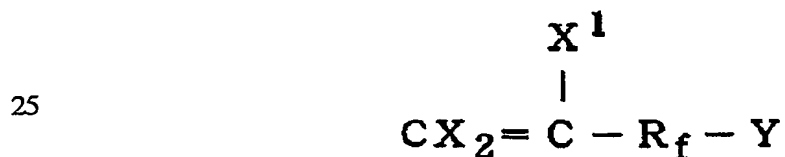
上記その他のフルオロオレフィンモノマーとしては、テトラフルオロエチレン [TFE]、クロロトリフルオロエチレン [CTFE]、ヘキサフルオロプロピレン [HFP]、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル） [PAVE]、

10



15 等のパーフルオロオレフィンモノマー；トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン等の非パーフルオロオレフィンモノマーが挙げられる。PAVEとしてはパーフルオロ（メチルビニルエーテル） [PMVE]、パーフルオロ（エチルビニルエーテル） [PEVE]、パーフルオロ（プロピル
20 ビニルエーテル） [PPVE] 等が挙げられる。

また、官能基含有フルオロオレフィンモノマーも使用できる。官能基含有フルオロオレフィンとしては、例えば、式：



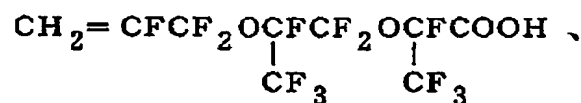
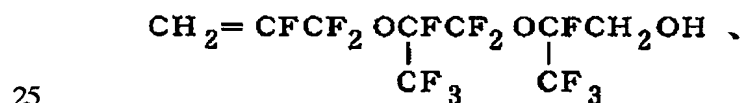
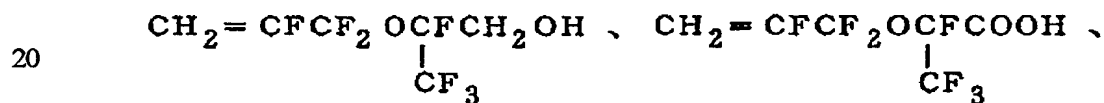
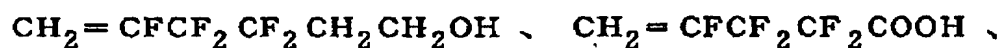
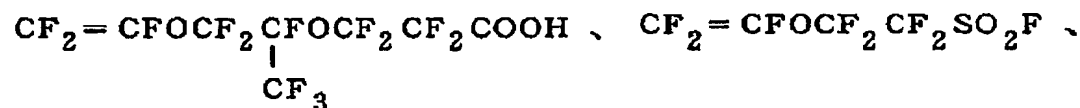
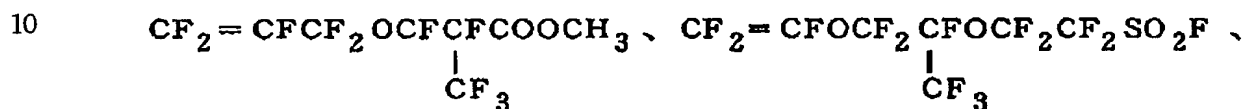
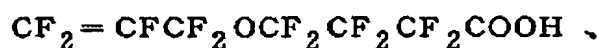
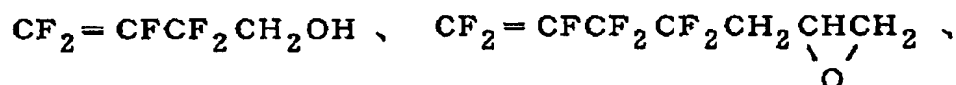
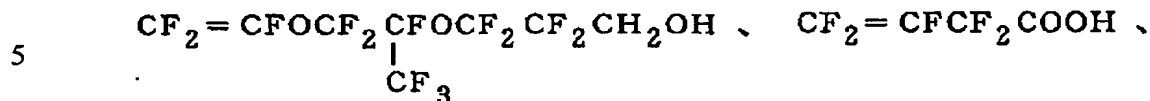
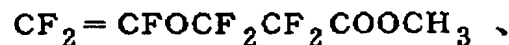
25

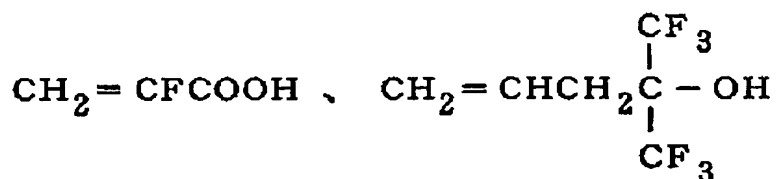
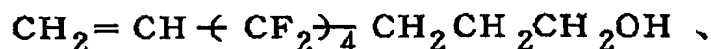
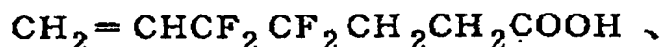
（式中、Yは $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ （Mは水素、 NH_4 基又はアルカリ金属）、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基又はニトリル基、X及び X^1 は同じか又は異なりいずれも水素原子若しくはフ

6

ッ素原子、 R_f は炭素数 1 ～ 40 の 2 価の含フッ素アルキレン基又は炭素数 1 ～ 40 のエーテル結合を含有する 2 価の含フッ素アルキレン基を表わす) が挙げられ、具体例としては、例えば、

5





10 等が挙げられる。

また、非パーフルオロオレフィンモノマーとしては、ヨウ素含有モノマー、例えば、特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ（6，6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）、パーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）等のパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も共重合できる。

上記非フルオロオレフィンモノマーとしては、例えば、エチレン [ET]、プロピレン、ブテン、ペンテン等の炭素数2～10の α -オレフィンモノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキル基が炭素数1～20のアルキルビニルエーテル等が挙げられる。

共重合させるVdF以外のモノマーは、0.01～10モル%であることが好ましい。0.01モル%より少ないと共重合体としての特性を発現できない傾向にあり、10モル%を超えると融点が低下する等、耐熱性が低下する傾向にある。

本発明において反応場に非エチレン性フルオロカーボン、二酸化炭素を存在させてもよい。上記非エチレン性フルオロカーボンとしては、ペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、トリフルオロエタン、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン等のヒドロフルオロカーボン類；パーフルオロエタン又はパーフルオロシクロブタン等のパーフルオロカーボン類等が挙げられる。これらは反応場でモノマーの希釈剤として働き、反応熱の除熱を助けたり、反応系への生成ポリマ

一の溶解性を調整する。

本明細書において、上記非エチレン性フルオロカーボンは、このように、本発明のポリビニリデンフルオリドのモノマーとして重合されない点で、上述のモノマーとは異なる概念である。

- 5 上記非エチレン性フルオロカーボンは、使用する場合は、モノマー全量に対して1～500重量%であることが好ましい。多すぎると反応後に回収すべき上記非エチレン性フルオロカーボン量が多くなり、好ましくない。より好ましい上限は、300重量%、更に好ましい上限は、200重量%である。なお、高分子量物を得るという観点からは、生成したポリマーが反応系に完全には溶解せず、分散状態であることが好ましい。

また本発明においては、さらに目的とするポリマーの分子量を調節するために連鎖移動剤を加えてもよい。

- 連鎖移動剤としては、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類のほか、炭化水素系のアルコール類、エステル類、ケトン類、メルカプタン類等が挙げられる。炭化水素類としては、ペンタン、ブタン、ヘキサン等の炭素数4～6の炭化水素が挙げられる。ハロゲン化炭化水素類としては、例えば、テトラクロルメタン、メチレンクロライド等が挙げられる。炭化水素系アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が挙げられる。炭化水素系エステル類としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、炭酸ジエチル等が挙げられる。炭化水素系のケトン類としては、例えば、アセトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。メルカプタン類としては、例えば、ドデシルメルカプタン等が挙げられる。これらのうち、少量の添加で分子量を大きく下げられる点から、ペンタン、ブタン、マロン酸ジエチル、テトラクロルメタン、アセトン、ドデシルメルカプタンが好ましい。

連鎖移動剤の配合量は、目的とするポリマーの分子量によって適宜決定すればよいが、通常、モノマー全量に対して0.01～5重量%とすることが好ましい。より好ましい下限は、0.1質量%、より好ましい上限は、2重量%である。

本発明のポリビニリデンフルオライドは、ビニリデンフルオライドを超臨界状態である反応場において重合して得られるものであることが好ましい。

- 本発明において反応場には、目的とするポリマーの精製や未反応物の回収工程を簡素化できる点で、実質的に水を存在させない方が好ましい。水の実質的非存在下で重合するとは、乳化重合や懸濁重合等の水を媒体として使用する重合法以外の方法で重合することであり、モノマーガスを真空状態の反応系に導入して重合する方法等が挙げられる。

- 本明細書において、「超臨界状態」とは、モノマーがV d Fのみの場合は、そのモノマーの臨界圧力及び臨界温度をいずれも超えた状態を意味し、V d FとV d F以外のモノマーとからなる混合系である場合、混合系全体として定まる臨界圧力及び臨界温度をいずれも超えた状態を意味する。

なお、本発明においては、これらの超臨界状態の反応場として、上記でいう臨界点（圧力、温度）に近い領域の反応場を採用することが、エネルギー効率の向上、製造設備費の低減化の観点から好ましい。

- 反応場が本発明でいう超臨界状態であるか否かは、測定したい系の飽和状態及び一相域での圧力、密度及び温度の関係を測定（P V T測定）することにより判定できる。しかし、実測値の入手が困難な場合、推算値（日本化学会編、「化学便覧基礎編、改訂5版」、6頁、丸善発行（平成7年3月15日））により代替することもできる。
- 反応場を超臨界状態にする方法としては、例えば、モノマー及び要すれば上述の非エチレン性フルオロカーบอนを耐圧重合槽に圧入し、臨界温度以上に昇温することにより臨界圧力以上にして超臨界状態を形成する方法、槽内部を臨界圧力以上及び臨界温度以上に調節した耐圧重合槽にモノマー要すれば上述の非エチレン性フルオロカーบอนを連続的に導入して超臨界状態を形成する方法等がある。
- また、回分式、半回分式、連続式のいずれの方法でも重合は可能である。

なお、反応場を構成する成分が混合系の場合、混合系となることにより臨界圧力及び／又は臨界温度が単独の場合よりも降下又は上昇することがあるが、本発明では実際の反応場で臨界圧力以上かつ臨界温度以上になっていればよい。

また、本発明におけるモノマーガス臨界密度（以下、 ρ_0 とする）とは、臨界

温度及び臨界圧力下でのモノマーガス密度のことである。本明細書において、「モノマーガス密度」とは、モノマーガスの密度を意味する。ここでモノマーガス密度とは、モノマーが2種以上である場合、それら全てのモノマーガス密度を合わせたものである。上記モノマーガス臨界密度は、モノマーが2種以上である場合、反応場が上述の超臨界状態であるときの上記2種以上のモノマーガスの各モノマーガス密度を合わせたものである。上記 ρ_0 は、下限が0.3 g/mlであることが好ましい。

上記モノマーガスは、超臨界状態である反応場において通常、超臨界流体である。

10 本発明においては、モノマーガス密度（以下、 ρ_m とする）と上記 ρ_0 との比（以下、 $\rho_m/\rho_0 = \rho_r$ とする）が反応場において1.1より大きくなるように、モノマーガスを導入することが好ましい。上記 ρ_r は、1.2より大きいことがより好ましい。また、 ρ_r の上限は、好ましくは1.8、より好ましくは1.7、さらに好ましくは1.6である。上記 ρ_r が1.1以下であると、重合速度
15 が低く、生産性が著しく低下する傾向にある。

本発明における重合条件は超臨界状態を形成する条件に依存し限定されないが、臨界点に近い領域が好ましく、例えば、重合圧力を2～40 MPaとすることができる。好ましい下限は、4 MPaであり、好ましい上限は、10 MPaである。また、重合温度は60℃以下であることが、実用装置上適度な圧力、すなわち1
20 0 MPa以下で適切な ρ_r が得られる点で好ましい。より好ましくは、50℃以下である。この重合温度の下限は、厳密にはVdFの臨界温度（30.15℃）であることが好ましい。とくに、反応場を安定的に超臨界状態に維持できる点で、下限が31℃であることが好ましい。さらに、モノマーの液化が起こりにくい点及び運転操作上の点で、臨界温度よりも数℃高い方が好ましい。重合時間は0.
25 1～50時間程度である。臨界点を大きく超えて高温高圧とすると反応設備費がかかる。

本発明では、重合開始剤として有機過酸化物又は無機過酸化物の過酸化物、アゾ化合物の存在下に、上記ビニリデンフルオライドモノマーのラジカル重合を行うことが好ましい。

有機過酸化物としては、イソブチルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチル
ヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオ
キシド、ステアロイルパーオキシド、スクシニクアシッドパーオキシド、
ビス(ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキシド等のジアシル
5 パーオキシド；ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピ
ルパーオキシジカーボネート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキ
シジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2
-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキ
シジカーボネート、ジエチルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボ
10 ネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1
-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシ
ルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-
ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3,
3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメ
15 チル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シク
ロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘ
キシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ2-エチル
ヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ヘキシルパーオキ
シイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチ
20 ルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイ
ソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカ
ーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル等が挙げ
られる。

無機過酸化物としては、例えば、過酸化水素、過硫酸塩等が挙げられる。

25 過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸
カリウム等が挙げられる。

また過酸化物と過硫酸塩の場合、還元剤と組み合わせて使用することも可能で
ある。

アゾ化合物としては、例えば、シアノー-2-プロピルアゾホルムアミド、1,

- 1' -アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2' -アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2' -アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス [N- (2-プロペニル) -2-メチルプロピオンアミド]、ポリジメチルシロキサンセグメント含有マクロアゾ化合物、2, 2' -アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2' -アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4' -アゾビス (4-シアノ吉草酸)、2, 2' -アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2' -アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' -アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 二硫酸塩二水和物、2, 2' -アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2, 2' -アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2, 2' -アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド}、2, 2' -アゾビス [2-メチル-N- (2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2' -アゾビスイソブチルアミド二水和物、2, 2' -アゾビス [2- (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] 等が挙げられる。

なかでも、蒸気圧が低いこと、及び、不安定なポリマー末端が生成しない点から、有機過酸化物が好ましい。さらに、超臨界ガス中に溶解しやすい点から、パーオキシジカーボネートが好ましい。上記超臨界ガスは、超臨界状態にあるものであるので、超臨界流体である。

上記重合開始剤は、モノマー全量の0.001~10重量%であることが好ましい。重合開始剤が0.001重量%より少ないと、重合しない、あるいは生産性が著しく低下したり、成形不良の原因となる超高分子ポリマーが生成する傾向にあり、10重量%を超えると、分子量が著しく低下して目的の分子量まで上がらず、開始剤にかかるコストが高くなったり、成形物の強度が低くなる傾向にある。より好ましい下限は、0.005重量%であり、より好ましい上限は、2重量%である。

また、本発明において、反応に関与しないかぎり、他の添加剤を加えてもよい。

添加剤としては、例えば、重合開始剤の溶剤（パーフルオロヘキサン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピレンアルコール等）等が挙げられよう。

- 本発明のポリビニリデンフルオライドは、上述のように、同じ正常結合数であっても分岐数が少ないことから、熔融粘度が低く高流動性であり、射出成形、押出成形等に用いられる成形材料、各種ライニング等に用いられる粉体塗料の材料等として幅広い用途がある。例えば、均一でピンホールのない薄い膜を形成することができるオルガノゾル塗料の原料粉末として好適に用いられる。上記オルガノゾル塗料は、主に金属外装建材の仕上げ塗料として用いられる。本発明のポリビニリデンフルオライドは、また、粉末塗装による化学機器等へのライニング；
- 10 押出成形によるSUS酸洗槽、クロムメッキ槽等のシートライニング；同じく押出成形によるラインドパイプ等の耐食ライニング；射出成形によるダイヤフラムバルブ等のバルブ、ポンプ等の製造等に用いることができ、電線被覆材、コンデンサーフィルム、圧電・焦電フィルム、釣り糸等にも用いることができる。

15 発明を実施するための最良の形態

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

分岐構造の同定

- 20 溶媒としてジメチルホルムアミドを用い、ポリマー濃度10～20重量%、10～15時間、温度40～60℃に保ちサンプルを調製した。

このサンプルを使用し、 ^{13}C -NMRと ^{19}F -NMRから求めた。

測定機：Bruker社製AMX500

共鳴周波数：470.6MHz

- 25 積算回数：20000回

同定には CCl_3F をリファレンスシグナルとしたケミカルシフトをppmであらわした。

Raymond C. Fergusonらは CCl_3F をリファレンスにした場合の-97.8ppm、-99.2ppm、-100.3ppm、-107.

4 ppmに相当する ^{19}F シグナルは、末端構造かオリゴマー種、不純物モノマーとの共重合体、あるいは分岐構造であると述べている (J. Phys. Chem, 83, 11, 1979, 1397-1401)。

また、George B. Butlerらは重水素置換したビニリデンフル
5 オライドモノマーを用いた重合体のNMR解析結果から、同じく CCl_3F をリ
ファレンスにした場合の-88.4 ppm、-89.9 ppm、-93.9 ppm、
-94.1 ppm、-97.8 ppm、-98.4 ppm、-99.0 ppm、
-100 ppm、-106.7 ppm、-107.0 ppm、-107.3
ppm、-109.8 ppm、-114.1 ppm、-114.3 ppmの ^{19}F
10 F-NMRシグナルが分岐構造に由来したものである可能性が高いことを示した。

しかし、これらの文献ではどのピークが分岐構造に由来するものかは同定されておらず、重合条件との対比もなされていない。

そこで、種々の条件で合成したポリビニリデンフルオライドの ^{19}F -NMR
シグナル解析を精密に行い、 ^{13}C -NMRの解析と比較することで、ポリビニ
15 リデンフルオライドの分岐構造を示す ^{19}F シグナルを同定した。

一般的に、ポリビニリデンフルオライドを重合すると、重合温度が高くなるほど分岐構造に富むポリマーが得られることが知られている。

種々の重合温度で乳化重合したポリビニリデンフルオライドの ^{19}F -NMR
シグナルを比較すると、-99.0 ppmと-100.0 ppmのシグナル強度
20 は、重合温度が高い程大きくなることがわかった。これらのシグナルは末端構造
にも由来しないものであることは確認した。

この2つの ^{13}C シグナルのカーボン級数をDEPT法で求めたところ、両者はメチンカーボン (3級カーボン) であった。

したがって、 ^{19}F シグナルで-99.0 ppm、-100.0 ppmの2つ
25 のシグナルは、両方とも分岐構造に由来したものであるとして、分岐構造を同定
した。

分岐数の算出

ポリビニリデンフルオライドのポリマー鎖中においてビニリデンフルオライド

モノマー単位 10000 個あたりの分岐数は、下記式により計算した。

ビニリデンフルオライドモノマー単位 10000 個あたりの分岐数 (個)

$$= 10000 \times [(-98.2 \sim -100.4 \text{ ppm の積分値}) / (\text{全ての積分値})] \div 3$$

- 5 ここで、3 で除しているのは、上記 NMR ピークに分岐数 1 個あたりにビニリデンフルオライドモノマー単位 3 個分が重なって現れるためである。上記全ての積分値は、 $-65 \sim -130 \text{ ppm}$ である。

正常結合数の測定と算出

- 10 ポリビニリデンフルオライドの正常結合数については、ポリビニリデンフルオライドのジメチルホルムアミド溶液の ^{19}F -NMR シグナルにおいて、 CCl_3F をリファレンスシグナルとしたケミカルシフト値が $-85.0 \sim -98.0 \text{ ppm}$ にあるシグナルは、頭尾結合連鎖内の $-\text{CF}_2-$ 基の吸収であり、 $-113.0 \sim -120.0 \text{ ppm}$ にあるシグナルは、頭頭結合連鎖内又は尾尾結合連鎖内の $-\text{CF}_2-$ 基の吸収である。よって、ポリビニリデンフルオライドのポリマー鎖中においてビニリデンフルオライドモノマー単位 100 個あたりの正常結合数は次の式で算出することができる。

$$\begin{aligned} & \text{ビニリデンフルオライドモノマー単位 100 個あたりの正常結合数} \\ & = 100 \times \text{シグナル強度} (-85.0 \sim -98.0 \text{ ppm}) / [\text{シグナル強度} (-85.0 \sim -98.0 \text{ ppm}) + \text{シグナル強度} (-113.0 \sim -120.0 \text{ ppm})] \end{aligned}$$

20

- シグナルが $-85.0 \sim -98.0 \text{ ppm}$ に現れる基としては、頭尾結合連鎖内の $-\text{CF}_2-$ 基のほかに、分岐構造によるものや開始剤末端および連載移動末端などの末端付近の $-\text{CF}_2-$ 基が挙げられるが、全シグナル強度から比較すると寄与は小さく、正常結合数を算出するためには無視することができる。
- 25

メルトフローレート (MFR) の測定

ASTM D-2116 に準じ、 230°C 、 10 kg 荷重の方法で測定した。

実施例 1

1083mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブを充分窒素置換したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプによりビニリデンフルオライド (VdF、 $\rho_0 = 0.417 \text{ g/ml}$) を542g仕込み、モノマーガス密度を0.55g/mlとした。系内温度(反応温度)を40℃に上げたところ、系内圧力が5.72MPaとなった。

ついで有機過酸化物系のラジカル重合開始剤としてジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート50%メタノール希釈溶液(パーロイルNPP、日本油脂社製)2.4gを系内に窒素により圧入した。電磁式攪拌機にて内部を攪拌し、10時間反応させた。重合反応場の圧力は5.72MPa、温度は40℃であった。この圧力温度条件はVdFの P_c (4.430MPa)を超えかつ T_c (30.15℃)を超えていることから、本発明でいう超臨界状態の反応場を形成している。

反応終了後、残存モノマーを大気放出し、得られた固形の生成物を60℃の真空中で15時間乾燥させ、白色ポリマーを15.0g得た。

得られたポリマー中の10000ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの分岐数は、0.3個であった。

得られたポリマー中の100ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの頭尾結合量は、91.3個であった。

20 MFRの測定結果を表1に、 ^{19}F -NMRチャートを図1に示す。なお、チャート中の四角で囲まれた数値はそれぞれのシグナルの積分値であり、上部の数値は、化学シフトである。

比較例 1

25 1083mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブにイオン交換水0.49L、メチルセルロース0.16g及びアセトン3.25gを入れ、充分窒素置換したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプによりビニリデンフルオライド(VdF、 $\rho_0 = 0.417 \text{ g/ml}$)を214g仕込んだ。系内温度(反応温度)を25℃に上げたところ、系内圧力が4.03MPaとなった。

ついで有機過酸化物系のラジカル重合開始剤としてジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート50%メタノール希釈溶液（パーロイルNPP、日本油脂社製）2.17gを系内に窒素により圧入した。電磁式攪拌機にて内部を攪拌し、20時間反応させた。

- 5 反応終了後、残存モノマーを大気放出し、得られた固形の生成物をイオン交換水で洗浄濾過した。ついで、60℃の真空中で15時間乾燥させ、白色ポリマーを130g得た。

得られたポリマー中の10000ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの分岐数は、1.1個であった。

- 10 得られたポリマー中の100ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの頭尾結合量は、92.3個であった。

MFRの測定結果を表1に、 ^{19}F -NMRチャートを図2に示す。

比較例2

- 15 呉羽化学社製ポリビニリデンフルオライド（KF1300）について、同様に評価した。

得られたポリマー中の10000ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの分岐数は、0.67個であった。

- 20 得られたポリマー中の100ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの頭尾結合量は、92.1個であった。

MFRの測定結果を表1に、 ^{19}F -NMRチャートを図3に示す。

表1

25

	ポリスチレン換算Mw ($\times 10^4$)	MFR (g/10分)
実施例1	28.0	5.8
比較例1	25.6	4.1
比較例2	27.9	2.3

実施例 1 のポリマーは、比較例 1 及び 2 と同等の分子量であるにもかかわらず、MFR が高い、つまり流動特性に優れている。

5 実施例 2

1083 ml の内容積のステンレススチール製オートクレーブを充分窒素置換したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプによりビニリデンフルオライド (VdF、 $\rho_0 = 0.417 \text{ g/ml}$) を 108 g 仕込み、モノマーガス密度を 0.1 g/ml とした。系内温度 (反応温度) を 115°C に上げたところ、系内圧力が 5.80 MPa となった。

ついで有機過氧化物系のラジカル重合開始剤として t -ブチルパーオキシアセテートシエルゾール希釈溶液 (パーブチル A、日本油脂社製) 2.8 g を系内に窒素により圧入した。電磁式攪拌機にて内部を攪拌し、1 時間反応させた。重合反応場の圧力は 5.80 MPa 、温度は 115°C であった。この圧力温度条件は VdF の P_c (4.430 MPa) を超えかつ T_c (30.15°C) を超えていることから、本発明でいう超臨界状態の反応場を形成していた。

反応終了後、残存モノマーを大気放出し、得られた固形の生成物を 60°C の真空中で 15 時間乾燥させ、白色ポリマーを 12.6 g 得た。

得られたポリマー中の 10000 ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの分岐数は、 5.6 個であった。

得られたポリマー中の 100 ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの頭尾結合量は、 89.5 個であった。

比較例 3

25 1083 ml の内容積のステンレススチール製オートクレーブにイオン交換水 500 g を入れ、乳化剤アンモニウムパーフルオロオクタノエート (DS101、ダイキン工業社製) 2.5 g を入れ、充分窒素置換したのち真空状態で高圧プランジャーポンプによりビニリデンフルオライド (VdF、 $\rho_0 = 0.417 \text{ g/ml}$) を 47.5 g 仕込んだ。系内温度 (反応温度) を 72°C に上げたところ、

系内圧力が2.4 MPaとなった。

ついでラジカル重合開始剤として過硫酸アンモニウム10%水溶液5gを系内に窒素により圧入した。電磁式攪拌機にて内部を攪拌し、2.5時間反応させた。

反応終了後、残存モノマーを大気放出し、得られた乳化液を7%塩酸水溶液1500gに入れてポリマーを凝固させた。得られた固形の生成物を60℃の真空中で15時間乾燥させ、白色ポリマーを43g得た。

得られたポリマー中の10000ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの分岐数は、8.7個であった。

得られたポリマー中の100ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの頭尾結合量は、91.0個であった。

比較例4

1083mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブにイオン交換水500gを入れ、乳化剤アンモニウムパーフルオロオクタノエート(DS101、ダイキン工業社製)2.5gを入れ、充分窒素置換したのち真空状態で高圧プランジャーポンプによりビニリデンフルオライド(VdF、 $\rho_0 = 0.417 \text{ g/ml}$)を35g仕込んだ。系内温度(反応温度)を115℃に上げたところ、系内圧力が2.6 MPaとなった。

ついでラジカル重合開始剤として過硫酸アンモニウム10%水溶液5gを系内に窒素により圧入した。電磁式攪拌機にて内部を攪拌し、1時間反応させた。

反応終了後、残存モノマーを大気放出し、得られた乳化液を7%塩酸水溶液1500gに入れてポリマーを凝固させた。得られた固形の生成物を60℃の真空中で15時間乾燥させ、白色ポリマーを32g得た。

得られたポリマー中の10000ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの分岐数は、16.3個であった。

得られたポリマー中の100ビニリデンフルオライドモノマー単位あたりの頭尾結合量は、88.7個であった。

産業上の利用可能性

本発明のポリビニリデンフルオライドは、正常結合数と分岐数とが上述の式をみたすものであるので、生産性、流動性及び耐熱性に優れ、また、分岐数が上記範囲内であるので、耐熱性、耐候性、耐薬品性といった本来の樹脂特性を損なうことなく、流動特性に優れたものである。

請求の範囲

1. ビニリデンフルオライドの重合により得られるポリビニリデンフルオライドであって、
- 5 前記ポリビニリデンフルオライドは、ポリマー鎖がビニリデンフルオライドモノマー単位からなるものであり、
前記ビニリデンフルオライドモノマー単位100個あたりの正常結合数X個と、
前記ビニリデンフルオライドモノマー単位10000個あたりの分岐数Y個とが、
下記式(a)又は下記式(b)を満たすものである
- 10 ことを特徴とするポリビニリデンフルオライド。
$$0 \leq Y \leq 380 - 4.125X \quad (80 \leq X \leq 92) \quad (a)$$
$$0 \leq Y \leq 0.5 \quad (92 < X \leq 100) \quad (b)$$
2. ビニリデンフルオライドを重合して得られるポリビニリデンフルオライド
- 15 であって、
前記ポリビニリデンフルオライドは、ポリマー鎖がビニリデンフルオライドモノマー単位からなるものであり、
前記ビニリデンフルオライドモノマー単位10000個あたりの分岐数が0.5個以下である
- 20 ことを特徴とするポリビニリデンフルオライド。
3. ビニリデンフルオライドの重合は、超臨界状態である反応場において、水の実質的非存在下に行うものである請求の範囲第1項又は2項記載のポリビニリ
- 25 デンフルオライド。
4. ビニリデンフルオライドの重合は、重合開始剤として過酸化物を用い、60℃以下の温度でラジカル重合を行うものである請求の範囲第1項、2項又は3項記載のポリビニリデンフルオライド。

5. 過酸化物は、パーオキシジカーボネートである請求の範囲第4項記載のポリビニリデンフルオライド。

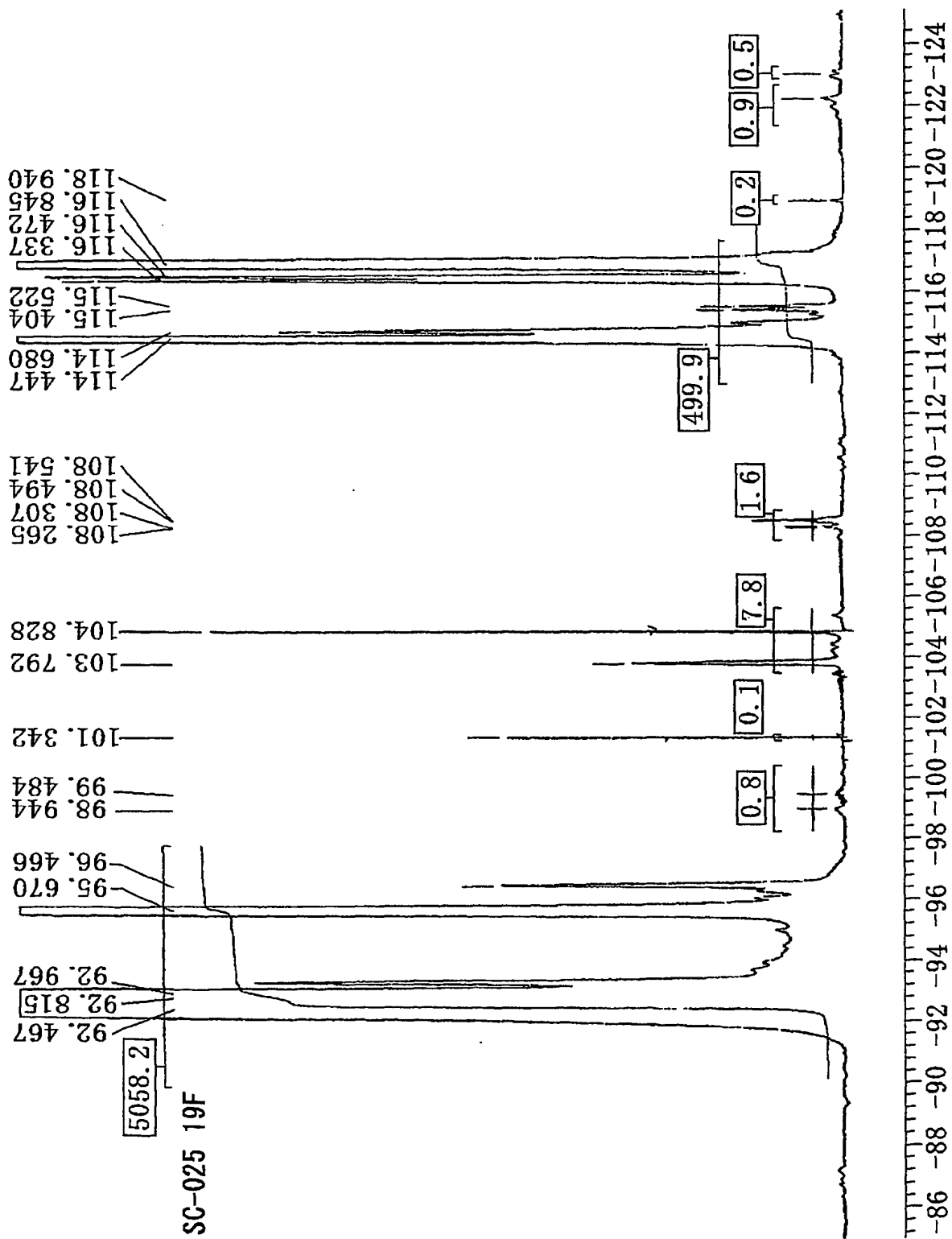
6. ビニリデンフルオライドの重合は、モノマーガスを導入して行うものであり、

前記モノマーガスは、モノマーガス密度 $[\rho_m]$ とモノマーガス臨界密度 $[\rho_0]$ との比 $[\rho_m/\rho_0]$ が反応場において1.1以上である請求の範囲第3項、4項又は5項記載のポリビニリデンフルオライド。

10

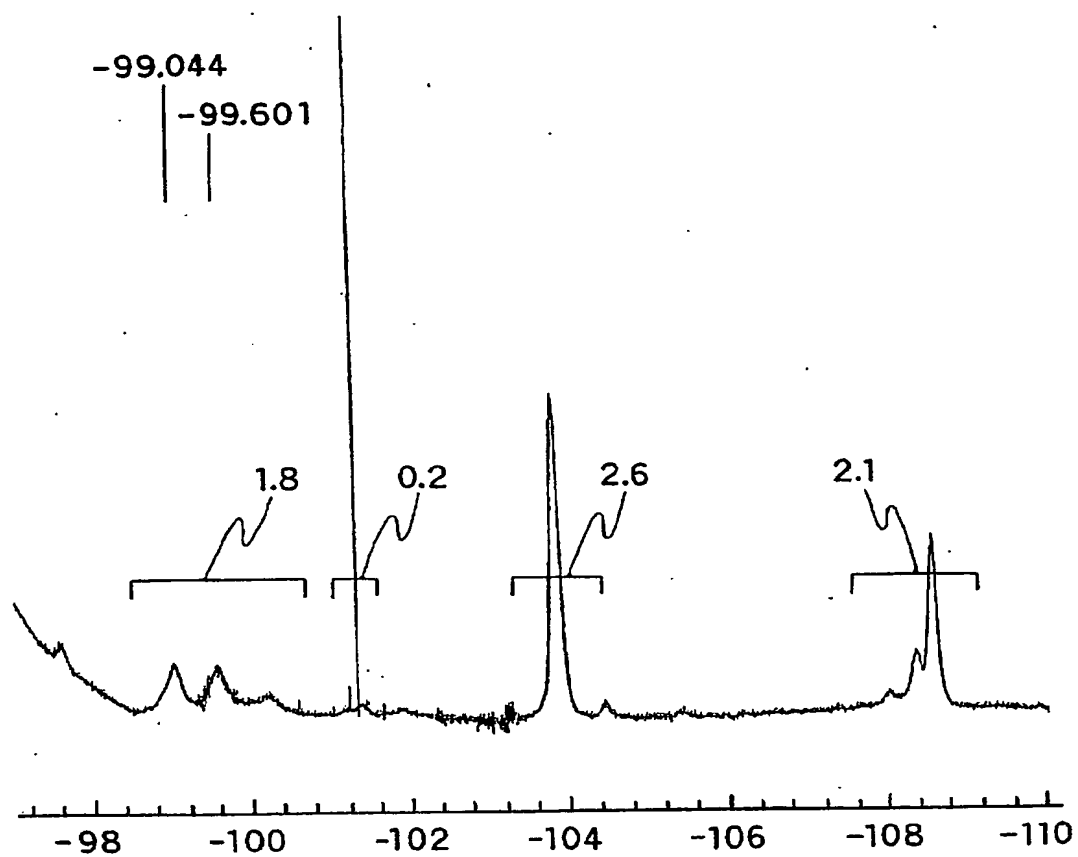
15

1



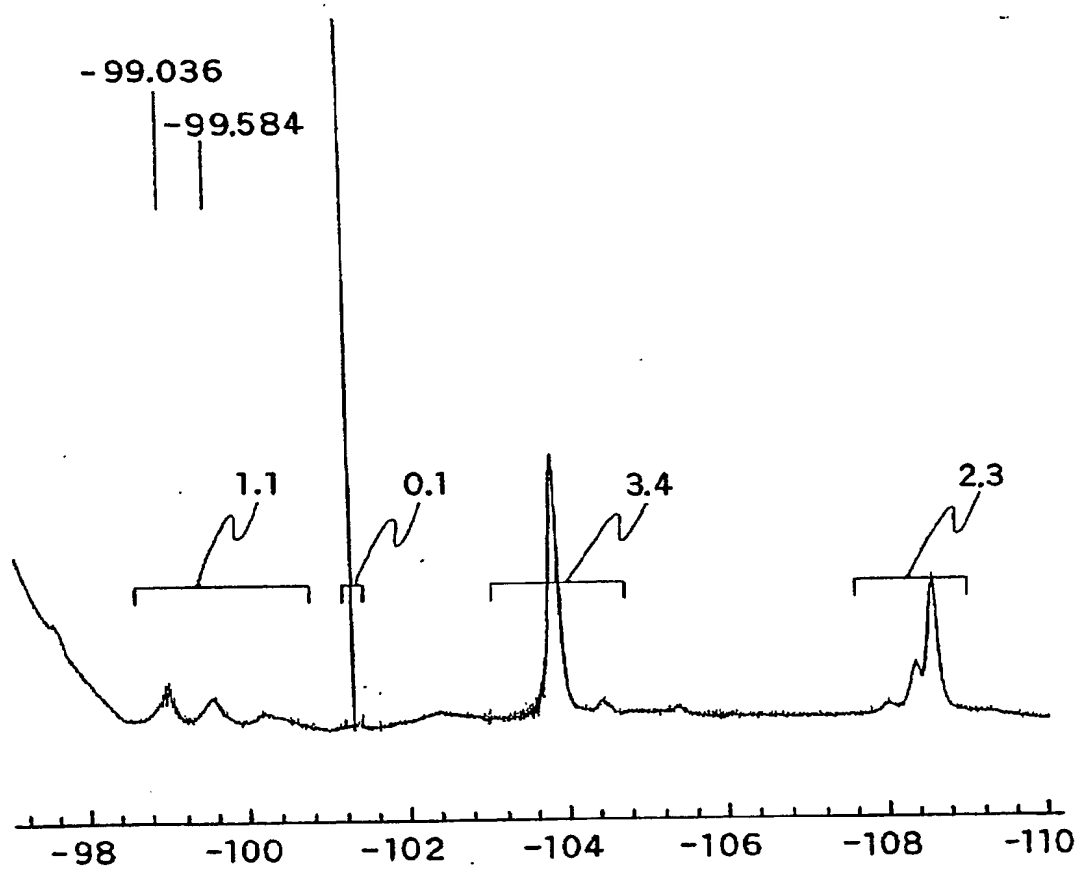
2/3

図 2



3 / 3

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F114/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F114/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL, Derwent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-505429 A (The University of North Carolina at Chapel Hill), 15 June, 1995 (15.06.95), Full text & WO 93/20116 A1	1-6
X	WO 00/47641 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 17 August, 2000 (17.08.00), Full text & EP 1193275 A1	1-6
X	JP 2000-026509 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 25 January, 2000 (25.01.00), Full text & EP 964009 A1	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 February, 2003 (18.02.03)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2003 (04.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11415

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-145909 A (Atofina), 22 May, 2002 (22.05.02), Full text & EP 1191042 A1	1-6
A	JP 2001-507065 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 29 May, 2001 (29.05.01), Full text & WO 98/28351 A1	1-6
A	JP 2001-511210 A (The University of North Carolina at Chapel Hill), 07 August, 2001 (07.08.01), Full text & WO 93/20116 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) IntCl ⁷ C08F114/22		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) IntCl ⁷ C08F114/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI L Derwent		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 07-505429 A (ザ・ユニバーシティ・オブ・ノース・カロライナ・アット・チャペル・ヒル) 1995. 06. 15 全文 & WO 93/20116 A1	1-6
X	WO 00/47641 A1 (ダイキン工業株式会社) 2000. 08. 17 全文 & EP 1193275 A1	1-6
X	JP 2000-026509 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2000. 01. 25 全文 & EP 964009 A1	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18. 02. 03	国際調査報告の発送日 04.03.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 加賀 直人 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	4 J 9843

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2002-145909 A (アトフィナ)2002. 05. 22 全文 & EP 1191042 A1	1-6
A	JP 2001-507065 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アン ド・カンパニー)2001. 05. 29 全文 & WO 98/28351 A1	1-6
A	JP 2001-511210 A (ザ・ユニヴァーシティ・オブ・ノース・キャロ ライナ・アト・チャペル・ヒル)2001. 08. 07 全文 & WO 93/20116 A1	1-6